

10/556962
JC14 Rec'd PCT/PTO 16 NOV 2005

Express Mail Label No. EV667961488US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Min-hyung LEE, et al.)
For: NOVEL METHOD FOR PREPARING STYRENIC)
OLEFINS)

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim the benefits of the filing date of October 13, 2003 to Korean Patent Application No. 10-2003-0071139 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130 maintained by Applicants' attorneys.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By 
Soonja BAE
Ltd. Recognition No. L0017
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
PTO Customer No. 23413
Telephone: (860) 286-2929
Facsimile: (860) 286-0115

Date: November 16, 2005



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0071139 호
Application Number : 10-2003-0071139

출 원 년 월 일 : 2003년 10월 13일
Date of Application OCT 13, 2003

출 원 원 인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

2004년 10월 25일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【류명】 특허 출원서
【분리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【출출일자】 2003.10.13
【발명의 명칭】 스티렌계 올레핀의 새로운 제조 방법
【발명의 영문명칭】 New Method for the Preparation of Styrenic Olefins
【출원인】 주식회사 엘지화학
【명칭】 1-2001-013456-3
【분리인】
【성명】 조인재
【대리인 코드】 9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】 2002-060700-2
【발명자】
【성명의 국문표기】 이민형
【성명의 영문표기】 LEE, Min Hyung
【주민등록번호】 740803-1910329
【우편번호】 302-222
【주소】 대전광역시 서구 삼천동 국화아파트 601-303
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 이선우
【성명의 영문표기】 LEE, Sun Woo
【주민등록번호】 680208-1109117
【우편번호】 305-728
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 104동 602호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 정유미
【성명의 영문표기】 JEONG, You Mi
【주민등록번호】 671103-2047733
【우편번호】 305-340

【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 381-42 L6화학아파트 5동 303
호
【국적】 KR
【성명】 류진영
【성명의 영문표기】 RYU.Jin Young
【주민등록번호】 710920-2120722
【우편번호】 607-110
【주소】 부산광역시 동래구 명장동 우지개아파트 A동 605호
【국적】 KR
【영자】
【성명의 국문표기】 박도연
【성명의 영문표기】 PARK,Doh Yeon
【주민등록번호】 780603-1400522
【우편번호】 300-130
【주소】 대전광역시 동구 판암동 436-8
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【부지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
조인제 (인)
【수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【기산출원료】 5 면 5,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 16 황 621,000 원
【합계】 655,000 원
【부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1종

【요약서】

【의】

본 발명은 스티렌계 올레핀의 제조방법에 관한 것으로, 반응기에 측매와 용매를 도입하고 승온시켜 환류 상태를 형성하는 환류 형성단계: 상기 환류 형성단계를 거친 반응기에 알코올 출발물질을 적가 깔대기 (dropping funnel)를 통해 적기하는 알코올 출발물질 적기단계: 상기 알코올 출발물질 적기를 통해 형성되는 물을 반응기로부터 제거하는 물 제거단계: 및 상기 단계들을 통해 생성된 스티렌계 올레핀을 경제하게 제조단계를 포함하여 이루어지며, 스티렌계 올레핀의 제조시 발생하는 부생성물을 제소화하고, 다양한 치환체가 도입된 스티렌계 올레핀을 제조함과 동시에 그 수율을 일 수 있는 효과가 있다.

【인어】

스티렌, 알킬 스티렌, 1-알킬페닐-에탄올, 탈수 반응

【명세서】

발명의 명칭】

스티렌계 올레핀의 새로운 제조 방법{New Method for the Preparation of
Styrene Olefins}

발명의 상세한 설명】

발명의 목적】

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 스티렌계 올레핀의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 측때 용매를 투입하고 승온 시킨 후 알코올 탈수반응을 진행하여 스티렌계 올레핀의 제시 발생하는 부생성물을 최소화하고, 다양한 치환체가 도입된 스티렌계 올레핀을 조합과 동시에 그 수율을 높일 수 있는 스티렌계 올레핀의 제조방법에 관한 것이다.

스티렌 및 스티렌계 올레핀은 의약품, 천연물 등의 유기합성 분야에서부터 일상활 및 산업 분야에서 광범위하게 이용되는 폴리스티렌계 수지의 제조에 이르는 다양한 용도로 사용되고 있는 핵심적인 물질이다. 특히, 스티렌계 올레핀을 이용한 폴리스티렌계 수지의 제조는 공업적으로 매우 중요하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

그 대표적인 예로는 무정형의 폴리스티렌(PS) 수지와 결정성, 동일 배열 수지인 디오틱틱 폴리스티렌(SPS)을 포함하는 단독 중합체로부터 아크릴로니트릴-부타디-스티렌(ABS) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-아

얼레이트(ASA) 수지 그리고 스티렌-부타디엔 라텍스(SB Latex) 등에 이르는 공중합
가 있다.

따라서, 이와 같은 다양한 폴리스티렌제 수지의 제조와 이들의 물성 변화 연구
위해 스티렌 및 새로운 스티렌계 올레핀의 제조는 지속적으로 연구되고 있으며 다
한 제조 방법들이 보고되고 있다.

일반적으로 알려진 스티렌의 제조 방법은 에틸벤젠을 출발물질로 사용한다. 이
같은 방법은 1-페닐-에탄올을 중간 단계에서 얻어 이를 적당한 탈수촉매를 이용하
탄수시켜 스티렌으로 전환시키는 방법이다. 그래서 대부분의 기습은 1-페닐-에탄
을 탈수시켜 스티렌을 얻는 방법에 초점을 두고 있다.

현재까지 알려진 1-페닐-에탄올을 탈수시키는 방법은 가스상과 액상 모두에서
행될 수 있으며, 두 환경 모두에 사용하기 적합한 측매로는 불균일 탈수 측매가 있
며 산성 물질을 포함한다.

불균일 탈수 측매로 주로 이용되는 측매는 성형 알루미나가 대부분이며 1-페닐-
탄올의 탈수 반응에서는 가장 많이 사용되고 있다. 탈수 조건은 보통 액상 탈수의
우 100 내지 300°C의 반응 온도를 포함하고 가스상 탈수의 경우 210 내지 330°C의
응 온도를 포함하며 압력은 보통 0.1 내지 10기압 범위이다.

국제특허공보 제99/58,480호에서는 상기와 같은 조건 하에서 측매 입자 크기에
른 탈수 반응에 대해 보고하고 있으며 미국공개특허공보 제3,526,674호에서는 유사
알루미나 측매 및 다양한 산성 측매 하에서의 탈수 반응을 보고하고 있다.
지만, 상기 보고에서는 높은 스티렌 전환율이 고온(200°C 이상) 반응에서만 가능

• 염으며 특히 스티렌 이외의 페닐 고리에 치환기를 지니는 다양한 스티렌계 올레핀
제조에 관한 보고는 전무하였다.

끔일 측매의 경우 액상 탈수 공정에만 적용 가능하며 측매로는 p-클루엔су阜산
p-toluenesulfonic acid)이 널리 사용된다. 액상 조건에서 1-페닐-에탄올을 스티
으로 변환시키는 탈수 반응을 온화한 조건으로 실행하는 예로써 실리카겔에 금속화
물질을 흡착시켜 측매로 사용한 예가 보고되어 있다 (J. Chem. Soc., Perkin Trans.
1989, 707; Tetrahedron Letters, 1987, 28, 4565). 이 논문들에 제시된 방법을 이
하여 알코올의 탈수화 반응을 실행했을 때, 대부분의 경우 반응 수율이 높지 않았
며 (50%이하) 부생성물이 상당량 생성되는 단점이 있었다.

상기 예시한 탈수 반응을 통한 스티렌 제조 방법을 치환기가 도입된 새로운 스
렌계 올레핀의 제조 방법에 이용하였을 경우 에테르 형태의 이합체나 올리고스티렌
의 부생성물이 과량 생성되고 이 부생성물은 최종 생성물인 스티렌계 올레핀과의
리 경제가 어려워 경제적으로 많은 문제점이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 스티렌계 올레핀의 제조시
생하는 부생성물을 최소화하고, 다양한 치환체가 도입된 스티렌계 올레핀을 제조함
동시에 그 수율을 높일 수 있는 스티렌계 올레핀의 제조방법을 제공하는 것을 목
으로 한다.

또한, 본 발명은 다양한 치환체가 도입된 스티렌계 올레핀을 제공하는 것을 목
으로 한다.

본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 성립 수 있다.

발명의 구성 및 작용】

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

반응기에 측매와 용매를 첨가하고 승온시켜 환류 상태를 형성하는 환류 형성단

: 당시 환류 형성단계를 거친 반응기에 알코올 출발물질을 적기 깔대기 (dropping

onel)를 통해 적기하는 알코올 출발물질 적기단계: 상기 알코올 출발물질 적기단

제. 형성되는 물을 반응기로부터 제거하는 물 제거단계: 및 상기 단계들을 통해 생

된 스티렌제 올레핀을 정제하는 정제단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하

스티렌제 올레핀의 제조방법을 제공한다.

상기 측매는 아세트산, 할로아세트산, 인산, 염산, 왕산, 탄소수 1~내지 20의

킬슬픈산, 아릴슬픈산, 알킬아릴슬픈산, 할로아릴슬픈산, 알킬할로아릴슬픈산, 알

카르복실산, 아릴카르복실산, 할로알킬카르복실산, 할로아릴카르복실산 및 알킬할

아릴카르복실산으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.

상기 측매는 알코올 출발 물질에 대하여 0.1 내지 50몰%일 수 있다.

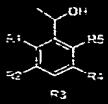
상기 용매는 탄소수 1~내지 20의 알칸, 시클로알칸, 아렌, 알킬아렌, 할로알칸,

로시클로알칸, 할로아렌, 알킬할로아렌으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수

다.

상기 알코올 출발물질은 하기 화학식 1의 물질일 수 있다.

【화학식 1】



상기 알코올 중별물질은 0.05 대지 1049일 수 있다.

상기 환류 용성단계에서 반응 온도는 50 대지 250°C일 수 있다.

상기 알코올 중별물질 적기단계에서 최종 적기 시간은 0.1 대지 4시간일 수 있

상기 알코올 중별물질 적기단계에서 최종 적기 후 연장된 반응 시간은 4시간 이
될 수 있다.

상기 물 제거단계는 증류 방법 및/또는 간조제를 사용하는 방법으로 이루어질
수 있다.

상기 간조제는 무수 왕산마그네슘 (MgSO_4) , 무수 왕산칼슘 (CaSO_4) , 무수 염화마
그네슘 (MgCl_2) , 무수 염화칼슘 (CaCl_2) , 알루미나 (Al_2O_3) 및 실리카겔 (SiO_2)로 이루어
져서부터 1 이상 선택될 수 있다.

상기 경제단계는 증류방법 및/또는 알루미나 또는 실리카겔 판을 통과시키는 방
법으로 이루어질 수 있다.

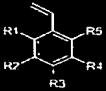
상기 증류방법은 텐슬증류방법 및/또는 전공증류방법으로 이루어질 수 있다.

상기 증류방법에서 온도는 100 대지 400°C일 수 있다.

상기 증류방법에서 진공도는 0.5 대지 10⁻¹ 기압일 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 하기 화학식 2의 화합물을
포함한다.

[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2의 R1, R2, R3, R4 및 R5는 동일식 대에서 각각 독립적으로
는 동시에, 수소암기, 안로젠기, 헤드록시기, 태오르기, 이민기, 탄소수 1 대지 20
알칼기, 시클로알칼기, 양로알칼기, 양질실린기, 질릴알칼기, 알콕시기, 알칼티오
기, 알칼이민기, 탄소수 6 대지 40의 아릴기, 양로아릴기, 아릴알칼기,
알아릴기, 아릴실린기, 질린아릴기, 아릴알킬실린기, 아릴옥시기, 아릴티오르기 및
아릴이민기로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 기존 및 새로운 스티렌계 환태핀을 높은 수율로 대량으로 제공하는
목적으로 하기 반응식 1과 같이 사용되는 측매령과 중매령에 따라 부생상물을
제거할 수 있는 새로운 스티렌계 환태핀의 제조방법을 제공하는 것이다.

반응식 1)



상기 반응식에서 S는 반응 유체, C는 산성 촉매, T는 반응 온도를 나타낸다.

상기 반응식에서 R1, R2, R3, R4 및 R5는 농밀식 대에서 각각 독립적으로 또는
시에, 수소원자, 친로제기, 아트록시기, 터보르기, 아민기, 탄소수 1 대지 20의 일
기, 시글로인길기, 친로인길기, 앤길산길기, 친루인길기, 앤루제기, 앤진디오르기,
강아민기, 탄소수 6 대지 40의 아린기, 친로아린기, 아란일길기, 앤길아린기, 아린
길기, 친란아린기, 아란일칼산길기, 아란족시기, 아린디오르기 및 아란아민기로 이
가진 군으로부터 1 이상 선택될 수 있다.

본 발명의 상기 반응식 1은 벤젠 고리에 자단된 1-페닐-에탄올을 산성 촉매를
용이여 응액상에서 단수 반응시켜 자단된 스티렌에 올레핀의 제조 과정을 나타내고
다. 기존의 반응법에서는 상기의 문제로 단수반응 과정이 응액상에 이미 존재하는
고온 중밀물질의 자단반응에 의해 에테르 형태의 아크제기 생성되거나, 반응이 전
정에 따라 스티렌에 올레핀의 농도가 증가함으로써 또는 안정된 반응 시간 동안 이
어 산성 촉매에 의해 풀리고마아 단으로써 빛은 수준을 보인다고 알려져 있다.

이외 같은 부반응은 주목하기 위해서는 초기 반응기 대의 일고온 중밀물질의 영
작에 존재하여 이미 이들은 촉매와 광비로 반응해 스티렌에 올레핀으로 전환되어
있다. 또한, 반응기 대의 촉매입은 항상 일정하게 유지되므로 가해지는 일고온의

이 측매량을 너무 초과하게 되면 부반응이 일어날 가능성이 높아지므로 알코올의 도를 일정하게 유지해줄 필요가 있다.

그리고, 시간이 지남에 따라 생성되는 스티렌계 올레핀의 양이 많아지므로 즉, 티렌계 올레핀의 능도가 높아지므로 측매에 의한 올리고머화 반응을 막기 위해서는 용매량을 조절하여 스티렌계 올레핀의 최종 능도가 상승하는 것을 막아줘야 며, 반응시간 또한 최소화하여 생성물이 부반응을 일으키지 않도록 해야 한다.

마지막으로, 상기 반응에서 부산물로 생성되는 물은 측매 하에서 스티렌계 올레과 반응하여 상기 반응식 1의 역반응으로 진행하여 알코올 출발물질로 전환되어 상 언급된 부반응을 초래할 수 있기 때문에 반응시 생성되는 물은 지속적으로 제거해 주어야 한다.

상기와 같은 문제점을 해결하고 높은 수율로 대량으로 스티렌계 올레핀을 제조 기 위해, 본 발명은 반응기에 측매의 용매를 미리 가하고 승온시켜 환류 조건으로 춘 후, 알코올 출발 물질을 적가 깔대기 (dropping funnel)를 통해 천천히 그리고 정속도와 시간 동안 적기하면서 한편으로 생성되는 물을 반응기로부터 제거해 줌으 씨 이루어진다. 또한, 반응 후 생성된 스티렌계 올레핀은 정제된다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 사용되는 측매의 양은 알코올 출발물질에 하여 0.1 내지 50mol%가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10mol%이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 사용되는 용매의 양은 출발 물질인 알코올 양으로부터 계산된다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 알코올 출발물질은 반응용매에 녹여서 사용되며 반응용매에서의 용해도에 따라 그 사용량이 달라질 수 있으나 0.05 내지 10M 비람직하다. 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2M이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 반응온도는 사용되는 용매의 끓는점에 따름 수 있으나, 바람직하게는 50 내지 250°C 범위이다. 더욱 바람직하게는 50 내지 150°C이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 알코올 출발물질은 반응기 내로 가급적 일 속도로 적가되어야 하며 최종 적가 시간은 0.1 내지 4시간이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2시간이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 알코올 출발 물질의 최종 적가 후 연장된 응시간은 0 내지 4시간이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.5시간이다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 반응시 생성되는 부산물인 물의 제거는 증류를 통하여나 미리 넣어준 건조제(drying agent)를 이용함으로써 이루어진다. 바람직한 건조제로는 무수 황산마그네슘(MgSO₄), 무수 황산칼슘(CaSO₄), 무수 염화마그네슘(MgCl₂), 무수 염화칼슘(CaCl₂), 알루미나(Al₂O₃), 실리카겔(SiO₂) 등이 가능하다.

본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 상기 반응이 끝난 후 반응 용액의 용매는 듀들을 통해 제거되며 남아있는 스티렌계 올레핀 생성물을 (1) 증류를 통해 정제하거나

(2) 알루미나 또는 실리카겔 판을 통하여 걸러서 정제될 수 있다:

상기의 증류법에는 단순 증류와 진공 증류가 바람직하며 더욱 바람직하게는 진공증류가 가능하다. 단순 증류와 진공 증류시 온도는 스티렌계 올레핀의 끓는점에

라 변화될 수 있으며 바람직하게는 100 내지 400°C이며 진공도는 0.5 내지 10^{-6} 기
이 바람직하다.

이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의
특성이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1] 화학식 3의 스티렌의 제조

톨루엔이 함유된 two-neck 플라스크에 적정량의 para-톨루엔슬론산을 녹이고
ben-Stark trap과 적가 깔대기(dropping funnel)를 각각 설치하였다. 다음으로, 부
된 적가 깔대기(dropping funnel)에는 1.0M 농도의 1-페닐-에탄올 톨루엔 용액을
하였다. 외부 가열을 통해 톨루엔 용액의 온도를 승온시켜 환류 상태를 확인한 후,
가 깔대기(dropping funnel)를 통해 천천히 그리고 일정 속도와 시간 동안 알코올
액을 적가하였다.

적가가 끝난 후, 즉시 가열을 멈추고 반응기의 온도를 낮추었다. 무수 황산마그
슘을 가하고 거른 뒤, 회전증발기를 통해 톨루엔 용액을 모두 없앴다. 얕어진 경제
지 않은 (crude) 오일을 다시 혼산에 녹여 대략 1.0M 농도로 맞추었다. 미리 준비한
활성화 된 알루미나(alumina)가 채워진 판을 통해 상기 혼산 용액을 거르고 진공 하
서 말려서 하기 화학식 3의 무색 투명한 스티렌을 제조하였다.

[학식 3]



아래 표 1은 각 반응 조건에 따른 스타렌의 양성 수율을 나타내고 있다.

[표 1]

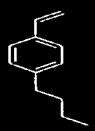
실험 번호	반응 조건	반응온도 (°C)	반응 시간 (h)		수율 (%)	
			0.5	1.0	2.0	4.0
1	0.2M 전자 반응 용액 농도 하에서 일쿄을 대비 5mol%	110	~10	~10	~10	~10
2	0.2M 전자 반응 용액 농도 하에서 일쿄을 대비 5mol%	110	~10	~10	~10	~10
3	0.2M 전자 반응 용액 농도 하에서 일쿄을 대비 5mol%	110	~10	~10	~10	~10
4	0.2M 전자 반응 용액 농도 하에서 일쿄을 대비 5mol%	110	~10	~10	~10	~10

상기 표 1의 결과와 같이, 0.2M 전자 반응 용액 농도 하에서 일쿄을 대비 5mol% para-클루엔су폰산 촉매를 사용하고 1시간 남짓 동안 110°C에서 일쿄을 충분히 잘 작가하고 곤미로 반응 중검사했을 때, 95%이상의 아주 높은 스타렌 제조 수율을 얻을 수 있었다 (Run 3). 또한, 동일 조건 하에서 반응 양을 늘려 반응시켰을 경우에 유사한 높은 수율을 보였다 (Run 4).

[실시예 2] 화학식 4의 para-n-부틸 스타렌의 제조

1-(para-n-부틸페닐)-에탄올을 이용하여 상기 실시예 1과 같이 반응시기되어 하기 실시예와 같은 반응 조건으로 실시하여, 하기 화학식 4의 스타렌을 제조하였다.

[학식 4]



21

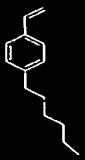
卷	章	节	文句	译文	注释	参考书
卷之三	第十一章	第十一节	子曰：‘吾十有五而志于学，三十而立，四十而不惑，五十而知天命，六十而耳顺，七十而从心所欲，不逾矩。’	孔子说：‘我十五岁立志于学习，三十岁能自立，四十岁能不迷惑，五十岁能知天命，六十岁能听得进不同的意见，七十岁能随心所欲而不越出规矩。’	《论语》	《论语》
卷之三	第十一章	第十二节	子曰：‘温故而知新，可以为师矣。’	孔子说：‘温习旧知识，能够得到新的理解和体会，就可以当老师了。’	《论语》	《论语》
卷之三	第十一章	第十三节	子曰：‘学而时习之，不亦说乎？有朋自远方来，不亦乐乎？人不知而不愠，不亦君子乎？’	孔子说：‘学习了然后按一定的时间去复习它，不也很愉快吗？有志同道合的人从远方来，不也很高兴吗？别人不了解我但我不生气，不也是道德上有修养的人吗？’	《论语》	《论语》
卷之三	第十一章	第十四节	曾子曰：‘吾日三省吾身：为人谋而不忠乎？与朋友交而不信乎？传不习乎？’	曾子说：‘我每天多次反省自己：替别人办事是否尽心竭力了呢？跟朋友交往是否诚信了呢？老师传授的知识是否复习了呢？’	《论语》	《论语》
卷之三	第十一章	第十五节	子曰：‘君子食无求饱，居无求安，敏于事而慎于言，就有道而正焉，可谓好学也已。’	孔子说：‘君子吃东西不要求饱足，居住不要求舒适，对工作勤劳敏捷，说话谨慎，到有道德的人那里去匡正自己，这样就可以说是好学了。’	《论语》	《论语》
卷之三	第十一章	第十六节	子贡问曰：‘有一言而可以终身行之者乎？’子曰：‘其恕乎！己所不欲，勿施于人。’	子贡问孔子：‘有没有一句话可以终身奉行的呢？’孔子说：‘大概就是“恕”吧！自己不愿意的事情，不要强加给别人。’	《论语》	《论语》

상기 표 2의 결과와 같이, para-a-부틸 스티렌의 제조는 상기 신시에 1의 스티렌 제조에는 훨씬 기해진 para-농우엔수분석의 양을 다소 줄였을 경우 수율이 향상되었다(Run 4).

[실시예 3] 화학식 52] para-n-페닐 스타렉의 제조

1-(*para*-n-헥실페닐)-에탄올을 이용하여 상기 실시예 1과 같이 반응시키되 하기
3에서의 경은 반응 조건으로 실시하여 하기 화학식 5의 스타랜을 제조하였다.

[획득 5]



AE 31

성기 표 3의 결과와 같이, *proto* 유전 스타트라이 제조는 성기에 2회 유사한 경향 나타났으나, 민음 음액의 높도와 민음 시간을 결합으로 줄였을 경우 높은 민음 수를 나타냈다.

[설사예 4] 와 액체 6의 para-자리를 맥시 스티렌에 제조

1-(para 시스템 예설 페팅)·에탄올을 이용하여 살기 전자에 그려 깃이 만들시키되
기 표 4에와 같은 반응 조건으로 살지하여 아기 와여석 6의 스티렌을 제조하였다

| 6 |



표 4)

상기 표 4의 결과와 같이, para-시클로헥실 스티렌의 제조는 상기 실시예 2와							
실험	제조 조건	제조 조건	반응	반응	제조 조건	제조 조건	제조 조건
4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
7	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

상기 표 4의 결과와 같이, para-시클로헥실 스티렌의 제조는 상기 실시예 2와
시한 경향을 보였으나 더 적은 양의 para-톨루엔су핀산을 사용했을 경우 수율이 높
나타났으며 (Run 3). 일교차 충밀물질의 조기 농도와 사용량을 증가시켜도 최종 수
은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다(Run 4와 5).

[실시예 5] 화학식 7의 para-2-노르보닐 스티렌의 제조

1-(para-(2-노르보닐)페닐)-에탄올을 이용하여 상기 실시예 1과 같이 반응시키
하기 표 5에서와 같은 반응 조건으로 실시하여, 하기 화학식 7의 스티렌을 제조하
다.

[화학식 7]



표 5]

실험 번호	반응 조건		반응 조건		반응 조건		반응 조건	
	온도	시간	온도	시간	온도	시간	온도	시간
1	50	10	50	10	50	10	50	10
2	50	10	50	10	50	10	50	10

상기 표 5의 결과와 같이, para-2-노르보닐 스타렌의 제조는 상기 실시예 4와
이 적용 양의 para-클루엔술혼선을 사용하였을 때 수율이 높게 나타났다 (Run 2).

[실시예 6] 화학식 8의 para-페닐 스타렌의 제조

1-(페닐)-에탄올을 이용하여 상기 실시예 1과 같이 반응시키자 하기 표 6에서
같은 반응 조건으로 실시하여, 하기 화학식 8의 스타렌을 제조하였다.

[화학식 8]

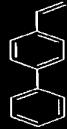


표 6]

상한 반응 조건에서의 para-페닐 스티렌 제조 결과							
실험 번호	p-페닐증분산 (mol%)	불포현 (mL)	반응 능도 (M)	반응 온도 (°C)	작가 시간	작가후반응 시간 (hr)	수율 (%)
1	2	250	0.2	110	99	0	70
2	4	250	0.2	110	1.1	0	93

상기 표 6의 결과와 같이, para-페닐 스티렌의 제조는 p-페닐증분산을 많 사용하였을 경우 높은 수율이 나타났다 (Run2).

[실시예 7] 다양한 알킬 스티렌의 제조

상기 실시예 1 내지 6에서 얻은 스티렌계 유도체 제조 결과 벤젠 고리에 긴 알 사슬 (C_6 이상) 또는 sec-, tert-알킬이 도입된 1-알킬페닐-에탄올을 이용하여 다른 합성을 시도하였으며 하기 표 7에서와 같은 반응 조건과 결과를 얻었다.

표 7]

상한 알킬 스티렌 제조 결과*						
실험 번호	합성기	합고율 (mol%)	p-페닐증분산 (mol%)	불포현 (mL)	작가시간 (hr)	수율 (%)
1	para-n-Octyl	50	2	250	1.1	90
2	para-n-Decyl	50	2	250	1.1	94
3	para-n-Dodecyl	50	2	250	1.0	93
4	para-sec-Butyl	50	1.5	250	1.1	92
5	para-tert-Butyl	50	1.5	250	1.0	96
6	meta-Methyl	50	2	250	1.1	85
7	meta-Butyl	50	2	250	1.1	87

*a 반응조건 > 반응능도: 0.2M, 반응온도: 110°C

상기 표 7의 결과와 같이, 벤젠 고리의 meta-위치에 치환기가 있는 경우에도 반 은 진행되었으나, 반응 수율은 para-위치에 치환기가 있는 경우보다 낮게 타났다.

[비교예 1] 외국식 3의 스타일의 제조

Dean-Stark trap이 설치된 two-neck 플라스틱에 1-페닐 에탄올과 적경량의 농우엔솔루션을 농우엔에 담게 놓이고 외부 기압을 농우에 용액이 분도를 승운시켜주시길.

이기 표 8에서와 같은 다양한 조건으로 편집 후, 실시에 1과 같은 방법으로 편집하고 생장률을 경제이며 이기 화학식 3의 무색 누명한 스터렌을 조하였다.

|부록 3|



• 81

성기 표 8의 결과와 같이, 일교을 출발물질과 para-톨루엔су핀산을 둘루엔에 힘
독이고 반응시킨 비교 실험에서는 설사에 1회는 달리 다양한 조건에서 모두 낮은
율의 스타트레이트 얻어졌다.

발명의 효과】

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 스티렌체 올레핀의 제조방법은 의약이나 천연물 합성 및 스티렌체 고분자의 단독 또는 공중합체 제조 등 다양한 분야에서 사용되는 스티렌체 올레핀의 제조시 발생하는 부생성물을 최소화하고, 다양한 환체가 도입된 스티렌체 올레핀을 제조함과 동시에 그 수율을 높일 수 있는 스티렌 올레핀의 제조방법을 제공하는 효과가 있는 유용한 발명인 것이다.

상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

【허용구범위】

【구항 1】

반응기에 측매와 용매를 투입하고 승온시켜 환류 상태를 형성하는 환류 형성단

상기 환류 형성단계를 거친 반응기에 알코올 출발물질을 적가 깔대기 (dropping one)를 통해 적가하는 알코올 출발물질 적가단계:

상기 알코올 출발물질 적가를 통해 형성되는 물을 반응기로부터 제거하는 물 제 단계: 및

상기 단계들을 통해 생성된 스티렌제 올레핀을 정제하는 정제단계:

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 스티렌제 올레핀의 제조방법.

【구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 측매가 아세트산, 할로아세트산, 인산, 염산, 흥산, 탄소수 1 내지 20의 킬슬픈산, 아릴슬픈산, 알킬아릴슬픈산, 할로아릴슬픈산, 알킬할로아릴슬픈산, 알카르복실산, 아릴카르복실산, 할로알킬카르복실산, 할로아릴카르복실산 및 알킬할로아릴카르복실산으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 스티렌제 올레핀의 제조방법.

[구성 3]

제 1 항에 있어서,

상기 촉매가 일코올 중별물질에 대하여 0.1 대지 50 몽 (mol)%인 것을 특징으로 하는 스티렌케 올레핀의 제조방법.

[구성 4]

제 1 항에 있어서,

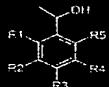
상기 용매가 탄소수 1 대지 20의 알кан, 시금로알칸, 아렌, 알킬아렌, 칼로알칸, 카사클로알칸, 칼로아렌, 일킬클로아렌으로 이루어진 군으로부터 4이상 선택되는 물 특징으로 하는 스티렌케 올레핀의 제조방법.

[구성 5]

제 1 항에 있어서,

상기 일코올 중별물질이 하기 화학식 1의 물질인 것을 특징으로 하는 스티렌케 올레핀의 제조방법.

[화식 1]



상기 R1, R2, R3, R4 및 R5는 동일식 대에서 각각 독립적으로 또는 동시에 수소자, 할로겐기, 히드록시기, 티오로기, 아민기, 탄소수 1 대지 20의 일질기, 시클로

킬기, 할로알킬기, 알킬실릴기, 실릴알킬기, 알콕시기, 알킬티오르기, 알킬아민기.

소수 6 내지 40의 아릴기, 할로아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 아릴실릴기, 실릴

릴기, 아릴알킬실릴기, 아릴옥시기, 아릴티오르기 및 아릴아민기로 이루어진 군으

부터 선택될 수 있다

방구항 6]

제 1 항에 있어서.

상기 알코올 출발물질이 0.05 내지 10M인 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀

제조방법.

방구항 7]

제 1 항에 있어서.

상기 환류 형성단계에서 반응 온도가 50 내지 250°C인 것을 특징으로 하는 스티

렌계 올레핀의 제조방법.

방구항 8]

제 1 항에 있어서.

상기 알코올 출발물질 적가단계에서 최종 적가 시간이 0.1 내지 4시간인 것을

특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

방구항 9]

제 1 항에 있어서.

상기 알코올 출발물질 적가단계에서 최종 적가 후 연장된 반응 시간이 4시간 이

인 것을 특징으로 하는 스티렌계 올레핀의 제조방법.

[구항 10]

제 1 항에 있어서.

상기 물 제거단계가 증류 방법 및/또는 건조제를 사용하는 방법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 스티렌케 올레핀의 제조방법.

[구항 11]

제 10 항에 있어서.

상기 건조제가 무수 황산마그네슘 ($MgSO_4$) , 무수 황산칼슘 ($CaSO_4$) , 무수 염화마네슘 ($MgCl_2$) , 무수 염화갈슘 ($CaCl_2$) , 알루미나 (Al_2O_3) 및 실리카겔 (SiO_2) 으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 스티렌케 올레핀의 제조방법.

[구항 12]

제 1 항에 있어서.

상기 경제단계가 증류방법 및/또는 알루미나 또는 실리카겔 관을 통과시키는 방으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 스티렌케 올레핀의 제조방법.

[구항 13]

제 12 항에 있어서.

상기 증류방법이 단순증류방법 및/또는 전공증류방법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 스티렌케 올레핀의 제조방법.

[구성 14]

제 12 항에 있어서,

상기 출류방법에서 온도가 100 대지 400K인 것을 특경으로 하는 스티렌계 열대화제조방법,

[구성 15]

제 12 항에 있어서,

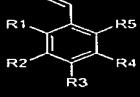
상기 출류방법에서 전증도가 0.5 대지 10 가급인 것을 특경으로 하는 스티렌계 열대화제조방법,

[구성 16]

제 1 항 대지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의하여 제조되는 이기

화학식 2의 화합물,

화학식 2)



상기 R1, R2, R3, R4 및 R5는 65일자 대에서 각각 녹임점으로 또는 증기에 수소화, 양로겐화, 이드록시기, 디오르기, 아민기, 탄소수 1 대지 20이 알칼리, 치를로질기, 양로아강기, 양진장렬기, 살령알강기, 양목시기, 양갈티포르기, 양강이밀기, 소수 6 대지 40의 아밀기, 양로아연기, 아란알강기, 양강아린기, 아란살령기, 살령

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002613

International filing date: 13 October 2004 (13.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2003-0071139
Filing date: 13 October 2003 (13.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 21 October 2004 (21.10.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse